

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: G02B 1/04; C08L 79/04, C08G 73/06		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/11415 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. April 1996 (18.04.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE95/01353		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 28. September 1995 (28.09.95)		Veröffentlicht <i>Ohne internationales Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(30) Prioritätsdaten: P 44 35 992.6 8. Oktober 1994 (08.10.94) DE			
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): BAUER, Monika [DE/DE]; Boizenburger Strasse 13, D-12619 Berlin (DE). KRÜGER, Harmut [DE/DE]; Friedlander Strasse 126, D-12489 Berlin (DE). BRÄUER, Andreas [DE/DE]; Dorfstrasse 19, D-07646 Rabis (DE).			

(54) Title: PLASTIC OPTICAL COMPONENTS

(54) Bezeichnung: OPTISCHE ELEMENTE AUS KUNSTSTOFF

(57) Abstract

The invention relates to polycyanate resin optical components with a refractive index at 633 nm in the range from 1.45 to 1.70 and an optical attenuation at 1.3 or 1.55 μm of 0.1 to 1.0 dB/cm.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft optische Elemente aus Polycyanuratharzen, die einen Brechungsindex bei 633 nm im Bereich von 1,45 bis 1,70 und eine optische Dämpfung bei 1,3 bzw. 1,55 μm von 0,1 bis 1,0 dB/cm zeigen.

Optische Elemente aus Kunststoff

Beschreibung

Die Erfinlung betrifft optische Elemente aus Kunststoff und insbesondere solche aus Polycyanuratharzen.

Polymere sind zunehmend interessante Materialien für die Optik, Mikrooptik, integrierte Optik und Mikrosystemtechnik. Sie finden dabei Verwendung in optischen Geräteteilen sowie in speziellen Optiken als Linsen, Prismen, zur Fixierung optischer Systeme, als Trägermaterial für optische Schichten sowie als transparentes Beschichtungsmaterial für Spiegel und Linsen. Polymere können für optische Fasern und zur Erzeugung von Wellenleiterstrukturen eingesetzt werden. Ihr allgemeiner Vorteil liegt in der günstigen technologischen Verarbeitbarkeit und ihrer im Vergleich zu Glas geringeren Dichte.

Insbesondere die Anwendung als Wellenleiter stellt mannigfaltige Anforderungen an das Polymer. Die Brechzahl des Materials soll möglichst variierbar und an bestimmte Substrate anpaßbar sein. Bei einer Anwendung in der optischen Nachrichtentechnik werden geringe Materialabsorptionen bei 1,3 und 1,55 μm gefordert. Die Dämpfungsverluste durch Volumendefekte (Inhomogenitäten, Mikroblasen) sind zu minimieren. Neben bestimmten technologischen Anforderungen, wie Schichtherstellung und Strukturierbarkeit sind insbesondere die thermische und thermo-mechanische Stabilität, angepaßte Ausdehnungskoeffizienten und ein geringer Schrumpf Voraussetzungen für einen Einsatz von Polymeren für Wellenleiterstrukturen in der integrierten Optik.

Bisher für optische Anwendungen genutzte Kunststoffe sind Polymethacrylate und Polycarbonate. Ihr Brechzahlbereich ist jedoch mit 1,49 bzw. 1,58 relativ eingeschränkt und nicht ohne weiteres variierbar. Beide Polymerklassen weisen eine excellente optische Transparenz auf, sind jedoch bedingt durch ihre chemische Struktur thermisch und thermo-mechanisch nicht besonders stabil. So ist Polycarbonat beispielsweise durch seinen relativ niedrigen Glasumwandlungsbereich bei Temperaturen über 130 °C praktisch nicht mehr einsetzbar.

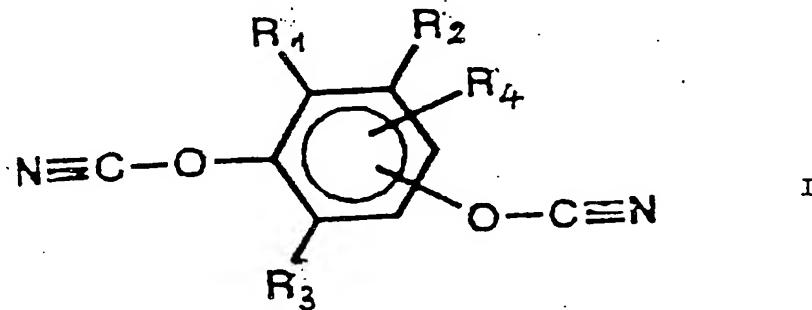
Andere Hochleistungspolymeren weisen Glasumwandlungsbereiche (T_g) von > 180 °C auf. Beispiele hierfür sind Polyarylethersulfone, Polyarylsulfone, Polyaryletherketone, Polyimide und Polyetherimide, die sich, verglichen mit Polymethacrylat und Polycarbonat, jedoch meist schwieriger verarbeiten lassen. Die Anwendung dieser Hoch- T_g -Polymeren für optische Systeme wird in verschiedenen Patentschriften beschrieben, so in JP-A- 61-144738, JP-A- 61-005986, DE-A-39 15 734, US-A-4 477 555, EP-A-0 254 275, DE-A-34 29 074, DE-A-39 27 498, DE-A-42 28 853, DE-A-36 36 399. Ein weiterer Nachteil dieser Systeme ist die vergleichsweise hohe optische Dämpfung bei den nachrichtentechnisch relevanten Wellenlängen von 1,3 und 1,55 µm.

Der Erfindung lag demzufolge die Aufgabe zugrunde, leicht verarbeitbare, brechzahlvariable, thermisch und thermo-mechanisch stabile Polymere mit einer geringen Absorption bei 1,3 und 1,55 µm, die für die Herstellung von optischen Elementen geeignet sind, sowie daraus hergestellte optische Elemente bereitzustellen.

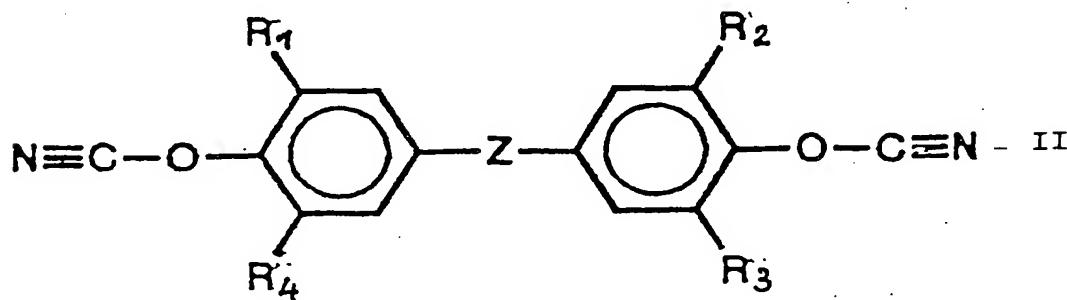
Diese Aufgabe wird mit einem optischen Element der eingangs bezeichneten Art gelöst, daß aus einem Polycyanuratharz hergestellt ist.

Es wurde überraschend gefunden, daß Polycyanuratharze zur Herstellung optischer Elemente mit den oben genannten erwünschten Eigenschaften besonders gut geeignet sind. Dabei handelt es sich überwiegend um bekannte Produkte aus herkömmlichen Polycyanat-Ausgangsmaterialien, wie sie in der Kunststoffindustrie vielfach eingesetzt werden. Entsprechend sind die Ausgangsmaterialien, Herstellungsverfahren und Verarbeitungsverfahren dieser Polycyanurat-Kunststoffe bekannt.

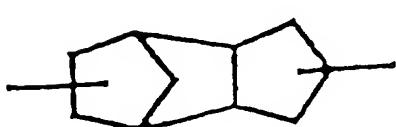
Besonders geeignet für die erfindungsgemäßen optischen Elementen sind Polycyanuratharze, die aus den nachstehend aufgeführten Verbindungen erhalten werden.



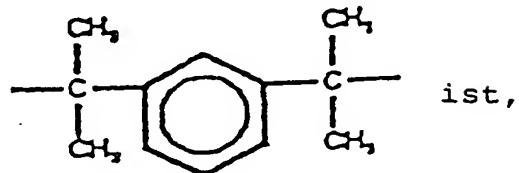
worin R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, Halogen oder Phenyl ist, wobei die Alkyl- oder Arylgruppen fluoriert oder teilfluoriert sein können,



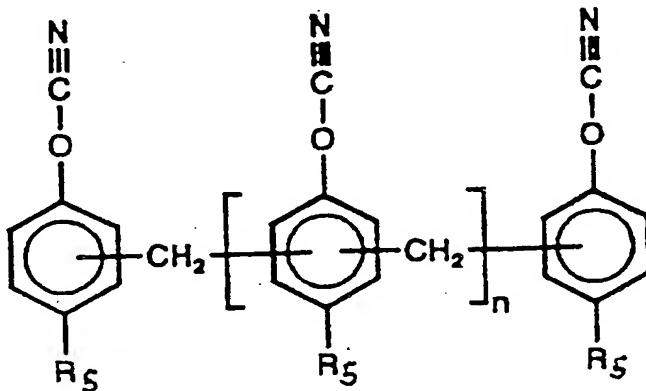
worin Z eine chemische Bindung, SO_2 , CF_2 , CH_2 , $\text{CH}(\text{CH}_3)$, Isopropyl, Hexafluoroisopropyl, $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkyl}$, O, NR^5 , $\text{N}=\text{N}$, $\text{CH}=\text{CH}$, COO , $\text{CH}=\text{N}$, $\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}$, Alkyloxyalkyl mit $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$, S oder



und



ist,



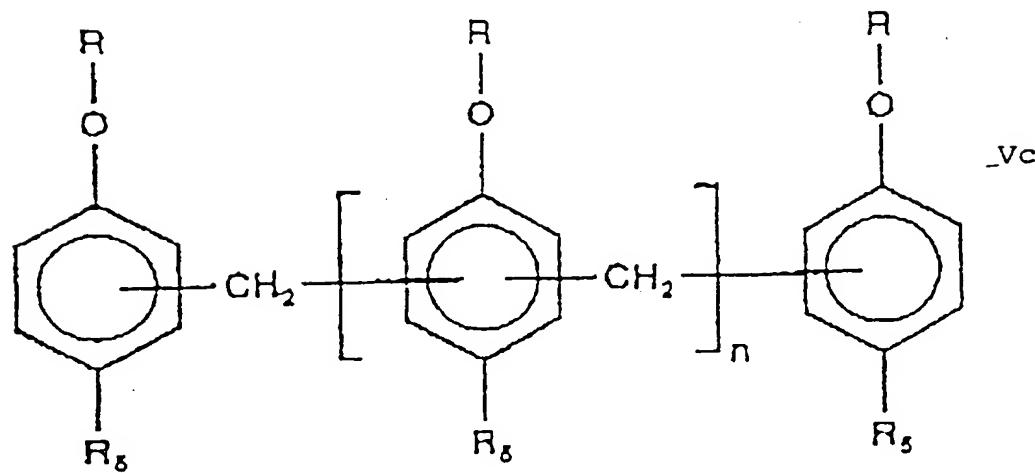
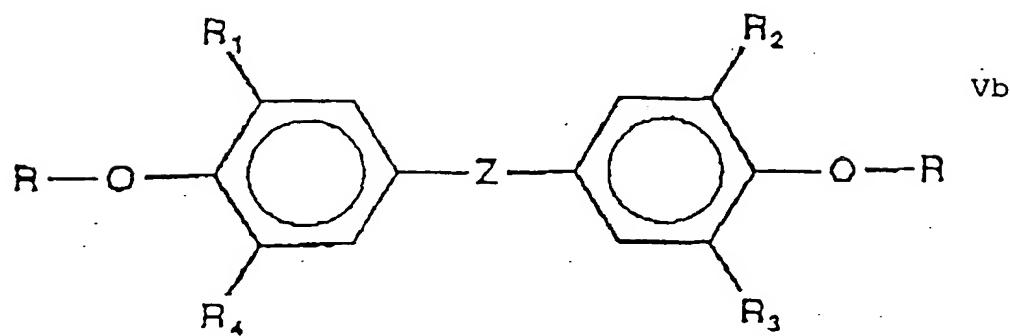
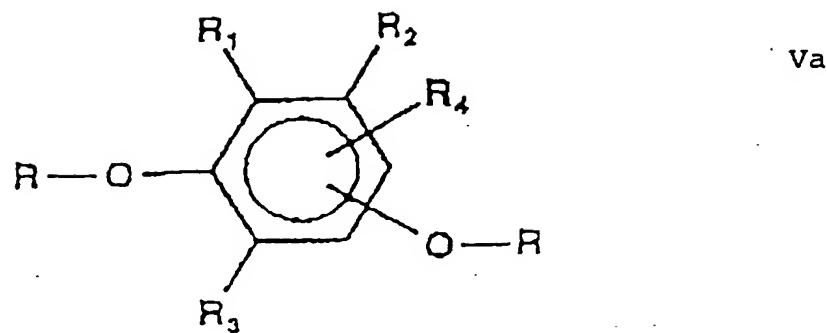
III

worin R^5 Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkyl}$ ist und $n \geq 0$
bis 20 ist sowie

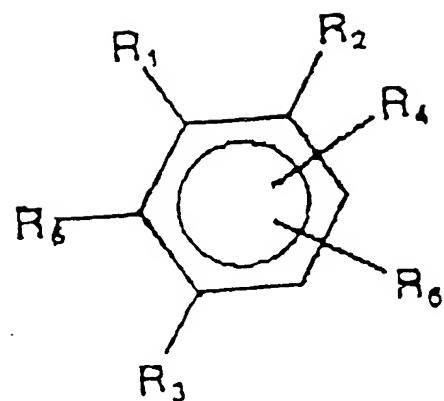
Dicyanaten eines perhalogenierten Dihydroxyalkans,
insbesondere mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen, IV

sowie Mischungen der Polycyanate der Formeln I bis
IV.

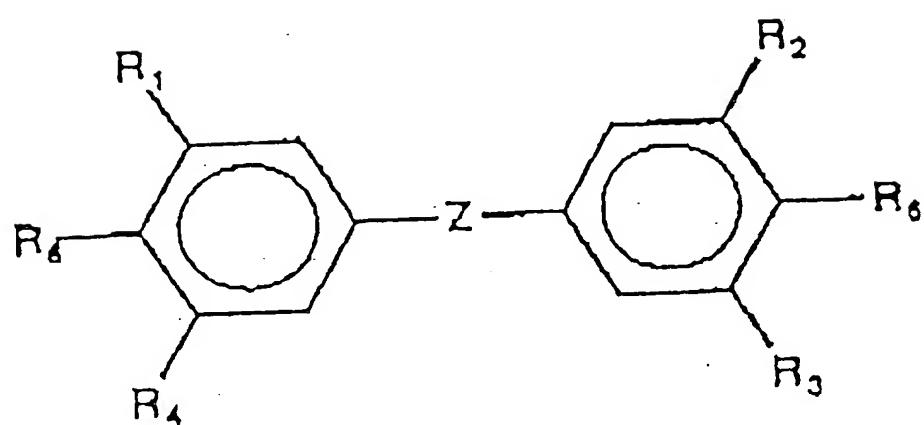
Die Eigenschaften der vorstehend genannten Polycyanuratharze können dadurch vorteilhaft beeinflußt werden, daß sie zum einen in Mischungen eingesetzt werden, zum anderen aber mit Phenolen, z. B. der Struktur Va bis c, worin R Wasserstoff ist und R^1 bis R^5 wie vorstehend definiert sind,



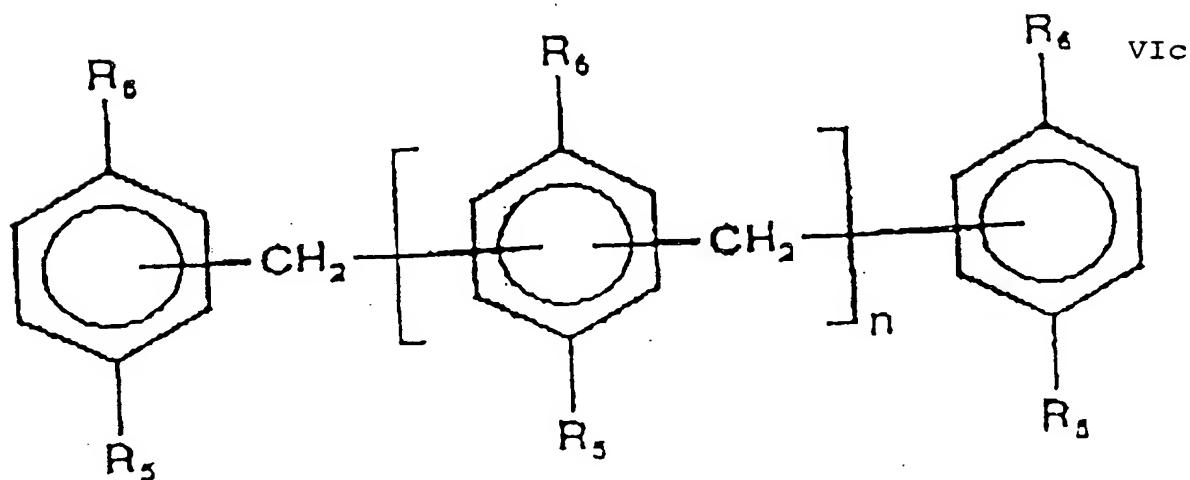
aromatischen Glycidethern der Struktur Va bis c,
worin R Glycidyl ist, oder Glycidylanilinen, z. B.
der Grundstruktur VIa bis c



VIa



VIb



VIc

worin $R_6 N(R_7)_2$ mit R_7 Glycidyl ist, unter vollständiger Aushärtung umgesetzt werden.

Derartige Coreaktionsprodukte mit Phenolen, aromatischen Glycidethern und Glycidylanilinen sind ebenfalls grundsätzlich bekannt. Beispielsweise können Polycyanuratharze erhalten werden, die, bezogen auf das verwendete Polycyanat oder Polycyanatgemisch, 1 bis 60 Mol% Phenol, 1 bis 99 Mol.% Glycidether oder 1 bis 99 Mol% Glycidylanilin oder Gemische dieser Komponenten enthalten.

Die erfindungsgemäß verwandten Polycyanuratharze haben insbesondere eine Glasübergangstemperatur T_g von 100 bis 250 °C, besonders bevorzugt von 180 bis 250 °C. Ihr Brechungsindex bei 633 nm liegt vorzugsweise im Bereich von 1,45 bis 1,70, besonders bevorzugt im Bereich von 1,55 bis 1,65.

Erfindungsgemäß können optische Dämpfungen im Bereich von 0,1 bis 1,0 dB/cm bei 1,3 bzw 1,55 µm erreicht werden.

Geeignet sind die Polycyanuratharze zur Herstellung von Wellenleiterstrukturen, Linsen, Prismen, korrigierten Linsensystemen, optischen Lichtleitfasern und Trägern für optische Schichten sowie zum Verkleben optischer Komponenten und zur Faserankopplung, wie auch für zahlreiche andere Zwecke.

Die verwendeten Polycyanuratharze können erfindungsgemäß dadurch erhalten werden, daß Gemische

verschiedener Dicyanate in der Polymerbildungsreaktion eingesetzt werden. Weiterhin können die Polycyanurate dadurch erhalten werden, daß Dicyanate in Coreaktionen mit Phenolen, aromatischen Glycidetheren oder Glycidylanilinen zu den erfindungsgemäßen Produkten führen. Die Brechzahl der beschriebenen Polycyanuratharze ist durch die Mischung der Monomerkomponenten in einem weiten Bereich (1,45 bis 1,70) varierbar und einstellbar. Die thermische Stabilität der Polymere liegt bei bis zu 250 °C. Die Glasumwandlungsbereiche der erfindungsgemäßen Harze liegen zwischen 100 und 250 °C, und insbesondere bei > 180 °C.

Die beschriebenen Harze weisen im Vergleich zu anderen Hoch-Tg-Polymeren, z. b. Polyimiden, sehr niedrige optische Verluste bei 1,3 und 1,55 µm auf. Die leichte Verarbeitbarkeit der erfindungsgemäßen Materialien ist dadurch gegeben, daß sie bereits in einer löslichen Prepolymerstufe aus der Lösung mittels spin-coating oder aus der Schmelze mittels Präge- oder Abformtechniken verarbeitet werden können. Die Polymerisate weisen auf verschiedenen Substraten eine gute Haftung auf. Die Endverarbeitung in der Schicht erfolgt durch thermische Härtung.

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung von Polycyanuratharzen, insbesondere solchen, wie sie vorstehend näher definiert sind, zu Herstellung von optischen Elementen.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

100 g Dicyanat des Bisphenol A (Verbindung II mit

R_1 bis R_4 = H, Z = Isopropyl) werden auf 180 °C unter Röhren und Inertgasatmosphäre erwärmt. Nach 350 min wird das entstandene Prepolymer abgekühlt. Es erstarrt als transparente, amorphe, leicht gelblich gefärbte Masse. Mittels IR-Spektroskopie wird ein OCN-Umsatz von 41 % bestimmt.

Das Prepolymer ist in den gebräuchlichen organischen Lösemitteln löslich. Aus einer 40%igen Lösung in Cyclohexanon werden durch Spin-coating Filme im Dickenbereich von 1 bis 10 µm erhalten. Nach Temern und Aushärten der Schicht bei zuletzt 200 °C wird bei 633 nm eine Brechzahl von 1,6095 erhalten. Die optische Dämpfung bei 1,32 µm betrug 0,39 dB/cm, bei 1,55 µm 1,1 dB/cm.

Beispiel 2

10 g Dicyanat eines substituierten Bisphenol A (Verbindung II mit R_1 - R_4 = H, Z = Hexafluoroisopropyl) werden bei 180 °C für 70 h bis zur völligen Aushärtung erwärmt. Es wird ein transparenter, amorpher, farbloser Körper erhalten. Mittels IR-Spektroskopie wird der OCN-Umsatz nachgewiesen.

Der entstandene Formkörper kann mechanisch bearbeitet werden. Durch Polieren werden Stirnflächen zum Einkoppeln des Laserstrahls erhalten. Es wird bei 663 nm eine Brechzahl von 1,543 bestimmt. Die optische Dämpfung bei 1,32 µm betrug 0,6 dB/cm, bei 1,55 µm 0,7dB/cm.

Beispiel 3

25 g Dicyanat eines substituierten Bisphenol A (Verbindung II mit R_1 - R_4 = CH_3 , Z = CH_2) werden bei 180 °C für 80 h bis zur völligen Aushärtung er-

wärmt. Es wird ein transparenter, amorpher, gelblicher Körper erhalten. Mittels IR-Spektroskopie wird der OCN-Umsatz nachgewiesen.

Der entstandene Formkörper kann mechanisch bearbeitet werden. Durch Polieren werden Stirnflächen zum Einkoppeln des Laserstrahls erhalten. Es wird bei 633 nm eine Brechzahl von 1,579 (bei 1,3 µm 1,558) bestimmt. Die optische Dämpfung bei 1,32 µm betrug 0,6 dB/cm, bei 1,55 µm 0,6 dB/cm.

Beispiel 4

7 g Dicyanat eines substituierten Bisphenol A (Verbindung II mit $R_1 - R_4 = CH_3$, $Z = CH_2$) und 3 g Dicyanat des Bisphenol A (Verbindung II mit $R_1 - R_4 = H$, $Z = Isopropyl$) werden bei 120 °C für 92 h unter Zugabe von 2 % eines Katalysators, bestehend aus 200 Teilen Phenol und 1 Teil $Cu(acac)_2$, bis zur völligen Aushärtung erwärmt. Es wird ein transparenter, amorpher, gelblicher Körper erhalten. Mittels IR-Spektroskopie wird der OCN-Umsatz nachgewiesen.

Der entstandene Formkörper kann mechanisch bearbeitet werden. Durch Polieren werden Stirnflächen zum Einkoppeln des Laserstrahls erhalten. Es wird bei 633 nm eine Brechzahl von 1,592 bestimmt.

Beispiel 5

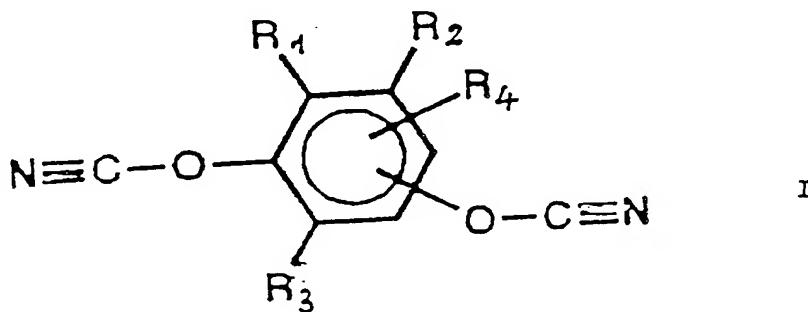
3 g Dicyanat eines substituierten Bisphenol A (Verbindung II mit $R_1 - R_4 = H$, $Z = Hexafluoroisopropyl$) und 7 g Dicyanat des Bisphenol A (Verbindung II mit $R_1 - R_4 = H$, $Z = Isopropyl$) werden bei 120 °C für 92 h unter Zugabe von 2 % eines Katalysators, bestehend aus 200 Teilen Phenol und 1 Teil

$\text{Cu}(\text{acac})_2$, bis zur völligen Aushärtung erwärmt. Es wird ein transparenter, amorpher, schach gelblicher Körper erhalten. Mittels IR-Spektroskopie wird der OCN-Umsatz nachgewiesen.

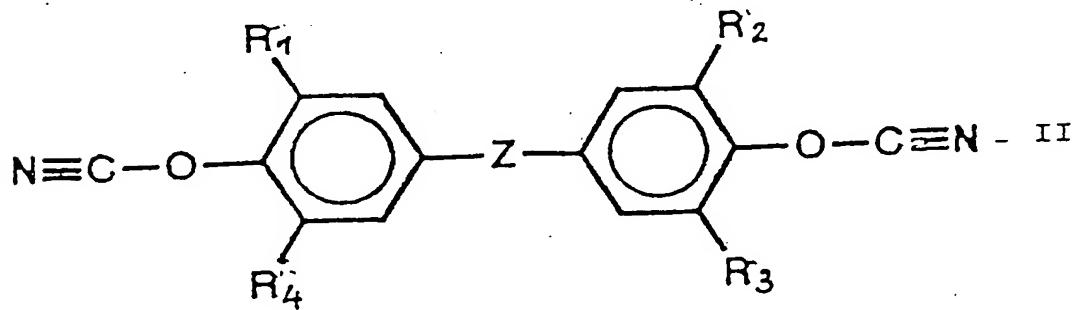
Der entstandene Fromkörper kann mechanisch bearbeitet werden. Durch Polieren werden Stirnflächen zum Einkoppeln des Laserstrahls erhalten. Es wird bei 633 nm eine Brechzahl von 1,592 bestimmt.

Patentansprüche

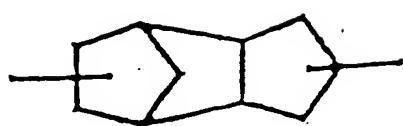
1. Optische Elemente aus Kunststoff, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoff ein Polycyanuratharz ist.
2. Optisches Element nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polycyanuratharz ausgehend von wenigstens einem Polycyanat der nachstehenden Formeln I bis IV erhältlich ist



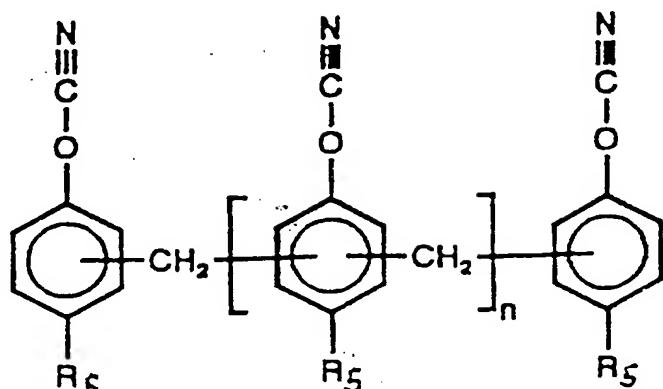
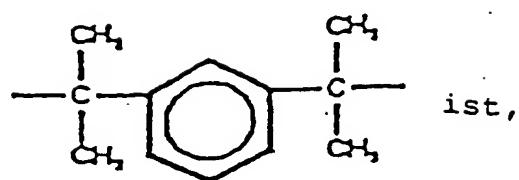
worin R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, Halogen oder Phenyl ist, wobei die Alkyl- oder Arylgruppen fluoriert oder teilfluoriert sein können,



worin Z eine chemische Bindung, SO₂, CF₂, CH₂, CH(CH₃), Isopropyl, Hexafluoroisopropyl, C₁-C₁₀-Alkyl, O, NR⁵, N=N, CH=CH, COO, CH=N, CH=N-N=CH, Alkyloxyalkyl mit C₁-C₈-Alkyl, S oder



und



III

worin R^5 Wasserstoff oder C_1-C_{10} -Alkyl ist und $n \geq 0$
bis 20 ist sowie

einem Dicyanat eines perhalogenierten
Dihydroxyalkans IV, insbesondere mit bis zu 10
Kohlenstoffatomen,

sowie Mischungen der Polycyanate I bis IV.

3. Optisches Element nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polycyanuratharz von einem Bisphenol-A-Dicyanat abgeleitet ist.
4. Optische Elemente nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polycyanuratharze Coreaktionsprodukte der Polycyanate mit Phenolen, aromatischen Glycidethern oder Glycidylanilinen sind.
5. Optische Elemente nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polycyanuratharze, bezogen auf eingesetztes Polycyanat, 1 bis 60 Mol% Phenol, 1 bis 99 Mol% Glycidether oder 1 bis 99 Glycidylanilin oder Gemische dieser Komponenten enthalten.

6. Optische Elemente nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polycyanuratharz eine Glasübergangstemperatur von 100 bis 250 °C, vorzugsweise 180 bis 250 °C, aufweist.
7. Optische Elemente nach einem der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen Brechungsindex bei 633 nm im Bereich von 1,45 bis 1,70, vorzugsweise 1,55 bis 1,65.
8. Optische Elemente nach einem der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine optische Dämpfung bei 1,3 bzw. 1,55 µm im Bereich von 0,1 bis 1,0 dB/cm.
9. Optische Elemente nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Spin-coating des gelösten Polycyanuratharz erhalten wurden.
10. Optische Elemente nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Abform- bzw. Prägetechniken aus der Schmelze erhalten wurden.
11. Optische Elemente nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polycyanuratharz thermisch, ggf. in Gegenwart eines Katalysators, gehärtet wurde.
12. Wellenleiterstrukturen, Linsen, Prismen, korrigierte Linsensysteme, optische Lichtleitfasern und Träger für optische Schichten sowie Klebstoffe optische Komponenten aus einem Polycyanuratharz, wie in einem der Ansprüche 1 bis 11 definiert.

13. Verwendung von Polycyanuratharzen, wie in allen der Ansprüche 1 bis 11 definiert, zur Herstellung optischer Elemente, insbesondere solcher nach Anspruch 11.

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: G02B 1/04, C08L 79/04, C08G 73/06	A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/11415 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. April 1996 (18.04.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE95/01353		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 28. September 1995 (28.09.95)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(30) Prioritätsdaten: P 44 35 992.6 8. Oktober 1994 (08.10.94) DE		(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 4. Juli 1996 (04.07.96)
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE).		
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): BAUER, Monika [DE/DE]; Boizenburger Strasse 13, D-12619 Berlin (DE). KRÜGER, Harmut [DE/DE]; Friedlander Strasse 126, D-12489 Berlin (DE). BRÄUER, Andreas [DE/DE]; Dorfstrasse 19, D-07646 Rabis (DE).		

(54) Title: PLASTIC OPTICAL COMPONENTS

(54) Bezeichnung: OPTISCHE ELEMENTE AUS KUNSTSTOFF

(57) Abstract

The invention relates to polycyanate resin optical components with a refractive index at 633 nm in the range from 1.45 to 1.70 and an optical attenuation at 1.3 or 1.55 μm of 0.1 to 1.0 dB/cm.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft optische Elemente aus Polycyanuratharzen, die einen Brechungsindex bei 633 nm im Bereich von 1,45 bis 1,70 und eine optische Dämpfung bei 1,3 bzw. 1,55 μm von 0,1 bis 1,0 dB/cm zeigen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No
PCT/DE 95/01353

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 G02B1/04 C08L79/04 C08G73/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 C08G G02B C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,4 334 045 (WU TSE C ET AL) 8 June 1982 see claim 1 see column 5, line 19 - line 49 ---	1
X	US,A,4 414 366 (WU TSE C ET AL) 8 November 1983 see claims 1,11 see column 2, line 7 - line 18 see column 5, line 19 - line 59 ---	1
A	US,A,4 902 752 (SHIMP DAVID A) 20 February 1990 see claim 1 ---	1
A	US,A,3 839 442 (DUFFY J ET AL) 1 October 1974 see claim 1 -----	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

2

Date of the actual completion of the international search 7 March 1996	Date of mailing of the international search report 19.04.96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer Depijper, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Application No.

PCT/DE 95/01353

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A-4334045	08-06-82	US-A-	4414366	08-11-83
US-A-4414366	08-11-83	US-A-	4334045	08-06-82
US-A-4902752	20-02-90	AU-B-	2205488	06-04-89
		EP-A-	0311341	12-04-89
		JP-A-	1144462	06-06-89
		US-A-	4983683	08-01-91
US-A-3839442	01-10-74	US-A-	3746687	17-07-73

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
/UE 95/01353

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 G02B1/04 C08L79/04 C08G73/06

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 C08G G02B C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,4 334 045 (WU TSE C ET AL) 8.Juni 1982 siehe Anspruch 1 siehe Spalte 5, Zeile 19 - Zeile 49 ---	1
X	US,A,4 414 366 (WU TSE C ET AL) 8.November 1983 siehe Ansprüche 1,11 siehe Spalte 2, Zeile 7 - Zeile 18 siehe Spalte 5, Zeile 19 - Zeile 59 ---	1
A	US,A,4 902 752 (SHIMP DAVID A) 20.Februar 1990 siehe Anspruch 1 ---	1
A	US,A,3 839 442 (DUFFY J ET AL) 1.Oktober 1974 siehe Anspruch 1 -----	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *'Z' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

2

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
7.März 1996	19.04.96
Name und Postanschrift der internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (- 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Depijper, R

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die demselben Patentfamilie gehören

Inhalt des Aktenzeichen
PCT/DE 95/01353

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US-A-4334045	08-06-82	US-A-	4414366	08-11-83
US-A-4414366	08-11-83	US-A-	4334045	08-06-82
US-A-4902752	20-02-90	AU-B- EP-A- JP-A- US-A-	2205488 0311341 1144462 4983683	06-04-89 12-04-89 06-06-89 08-01-91
US-A-3839442	01-10-74	US-A-	3746687	17-07-73